

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND

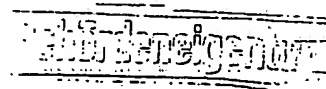


DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3638301 A1**

⑤① Int. Cl. 4:  
**C02F 3/28**  
C 02 F 3/34

②① Aktenzeichen: P 36 38 301.5  
②② Anmeldetag: 10. 11. 86  
④③ Offenlegungstag: 11. 5. 88



DE 3638301 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①

04.11.86 - CH 4353/86-1

⑦① Anmelder:

Gebrüder Sulzer AG, Winterthur, CH

⑦④ Vertreter:

Sparing, K., Dipl.-Ing.; Röhl, W., Dipl.-Phys.  
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

⑦② Erfinder:

Sontheimer, Heinrich, Prof. Dr.; Böckle, Rüdiger,  
Dipl.-Ing., 7500 Karlsruhe, DE; Rohmann, Ulrich,  
Dr.-Ing., 7518 Bretten, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur autotrophen Denitrifikation von Wasser

DE 3638301 A1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur autotrophen Denitrifikation von Wasser oder Abwasser, gekennzeichnet durch die Kombination einer Behandlung mit einer biologischen Population, die mindestens wasserstoffoxidierende Denitrifikanten enthält, wobei bei dieser Behandlung dem Rohwasser mindestens Wasserstoff zudosiert wird, und einer Behandlung mit einer biologischen Population, die mindestens schwefeloxidierende Denitrifikanten enthält, wobei bei dieser Behandlung elementarer Schwefel als Reduktionsmittel verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß beide Denitrifikationsbehandlungen simultan in einem Trägermaterial (3) für den Mikroorganismen enthaltenden Reaktor (1) durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterial mit Schwefel beaufschlagte Aktivkohle verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Wasser zusätzlich  $\text{CO}_2$  und/oder andere Säuren zudosiert werden, wobei die Zugabe in Abhängigkeit des pH-Wertes geregelt wird.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur autotrophen Denitrifikation von Wasser oder Abwasser.

Es sind Verfahren zur autotrophen Denitrifikation von Wasser bekannt, bei denen die Denitrifikation durch Wasserstoff-Zusatz erfolgt, wobei wahlweise eine zusätzliche Zugabe von  $\text{CO}_2$  vorgesehen ist, um den pH-Wert des Wassers etwa neutral ( $\text{pH} = 7$ ) zu halten. Gleichzeitig wird dem Wasser dadurch Kohlenstoff als Nährstoff für die Mikroorganismen zugeführt (EP-B-1 00 65 035).

Autotrophe Denitrifikations-Verfahren mit Hilfe von Wasserstoff haben den Vorteil, daß dessen Überschuß ohne Schwierigkeiten nach oder aus dem Reaktor — gemeinsam mit bei der Umsetzung entstandenem Stickstoff und gegebenenfalls anderen Gasen, wie beispielsweise überschüssigem  $\text{CO}_2$  — entfernt werden kann. Auf eine aerobe biologische Nachbehandlung, die bei heterotrophen Verfahren im allgemeinen erforderlich ist, kann daher bei einer Mehrzahl der aufzubereitenden Wässer verzichtet werden. Es genügt neben der Entgasung — und unter Umständen einer pH-Korrektur — fast immer, eine einfache Filtration bzw. Flockungsfiltration als Nachbehandlung.

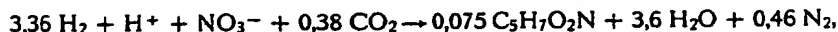
Die praktische Anwendung des geschilderten Verfahrens hat jedoch gezeigt, daß der pro  $\text{m}^3$  Reaktorvolumen und Tag erreichbare Umsatz für Nitrat-N nur einen Bruchteil von etwa 10–40% der mit heterotrophen Verfahren erreichbaren Werte beträgt.

Weiterhin ist eine biologische Denitrifikation mit geeigneten autotrophen Mikroorganismen unter Verwendung von elementarem Schwefel auf Trägermaterialien bekannt (H. Overath u. K. Haberer "Biologische Denitrifikation mit autotrophen Mikroorganismen des Typus *Thiobacillus Denitrificans* unter Verwendung von elementarem Schwefel auf Trägermaterialien" in der Zeitschrift "Vom Wasser" 63 [1984], Seite 249–251). Auch bei diesem Verfahren liegen die erreichbaren Denitrifikationswerte weit unter denjenigen von heterotrophen Verfahren.

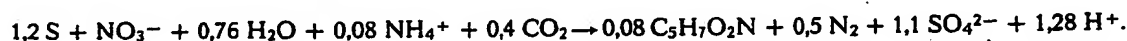
Aufgabe der Erfindung ist es, die Wirksamkeit der geschilderten autotrophen Denitrifikationsverfahren zu verbessern: die Lösung dieser Aufgabe ist erfindungsgemäß gekennzeichnet durch die Kombination einer Behandlung mit einer biologischen Population, die mindestens wasserstoffoxidierende Denitrifikanten enthält, wobei bei dieser Behandlung dem Rohwasser mindestens Wasserstoff zudosiert wird, und einer Behandlung mit einer biologischen Population, die mindestens schwefeloxidierende Denitrifikanten enthält, wobei bei dieser Behandlung elementarer Schwefel als Reduktionsmittel verwendet wird.

Mit der erfindungsgemäßen Kombination lassen sich überraschenderweise Leistungssteigerungen um einen Faktor 3 bis 6 erzielen. Dies läßt sich folgendermaßen erklären:

Eine autotrophe Denitrifikation mit Wasserstoff gehorcht unter Beachtung der Gesamtstöchiometrie der Reaktionsgleichung:



während eine autotrophe Denitrifikation mit Schwefel nach der Reaktionsgleichung abläuft:



Bei der Denitrifikation mit Wasserstoff werden also sowohl Wasserstoffionen als auch  $\text{CO}_2$  verbraucht, was eine starke pH-Wert-Erhöhung bis in den Bereich ungünstiger Milieubedingungen zur Folge hat und sich in einer niedrigen Denitrifikationsleistung äußert; die pH-Wert-Erhöhung kann außerdem einen Ausfall von Kalziumkarbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) im Biofilm bewirken, woraus ebenfalls ein Leistungsabfall des autotrophen Verfahrens mit Wasserstoff resultiert.

Bei der autotrophen Denitrifikation mit Schwefel werden dagegen  $\text{H}^+$ -Ionen produziert, der pH-Wert erniedrigt sich bei diesem Verfahren und bewegt sich bei alleiniger Anwendung damit ebenfalls in den Bereich ungünstiger Milieubedingungen.

Durch die erfindungsgemäße Kombination beider Reaktionen wird bewirkt, daß sich diese unerwünschten pH-Wert-Verschiebungen weitgehend kompensieren. Dadurch wird erreicht, daß bei beiden partiellen Denitrifikationsleistungen der Einzelreaktionen die Gesamtreaktion im optimalen pH-Wert-Bereich um den Neutralpunkt ( $\text{pH} = 7$ ) abläuft, und der pH-Wert des Reaktorablaufes nur unwesentlich vom Rohwasser-pH-Wert abweicht; weiterhin kann auch der störende  $\text{CaCO}_3$ -Ausfall im Biofilm der wasserstoffoxidierenden Bakterien verhindert werden.

Mit Vorteil werden beide Denitrifikations-Behandlungen simultan in einem Trägermaterial für den Mikroorganismen enthaltenden Reaktor durchgeführt, wobei als Trägermaterial vorzugsweise mit Schwefel beaufschlagte Aktivkohle verwendet werden kann. Der simultane Ablauf der beiden Denitrifikations-Reaktionen am Kohledorn, wie er in einem gemeinsamen Reaktor abläuft, hat damit vor allem einen sehr günstigen Einfluß auf die pH-Wert-Verhältnisse sowohl im äußeren Biofilm als auch im Korn des Trägermaterials.

Weiterhin kann eine zusätzliche Leistungssteigerung bei der Verfahrenskombination erreicht werden, wenn dem Wasser zusätzlich  $\text{CO}_2$  und/oder andere Säuren zudosiert werden, wobei die Zugabe in Abhängigkeit des pH-Wertes im Reaktorablauf geregelt wird. Dadurch besteht die Möglichkeit, Veränderungen der Denitrifikationsleistung, die durch zu starkes Überwiegen der Denitrifikation mit Wasserstoff im äußeren Biofilm bzw. durch die damit verbundene pH-Wert-Erhöhung zustande kommen können, auszugleichen.

Ein weiterer Vorteil der neuen Verfahrenskombination besteht darin, daß sich die Karbonathärte (m-Wert) des aufzubereitenden Wassers nicht oder nur unwesentlich erhöht, was insbesondere bei Rohwässern mit hoher Gesamthärte erwünscht ist. Die Verfahrenskombination zeichnet sich außerdem durch eine sehr gute Anpassungsfähigkeit an die Rohwasserqualität aus.

Selbstverständlich ist die Kombination beider Verfahren auch derart möglich, daß die Verfahren in einzelnen Reaktorabschnitten getrennt durchgeführt werden. So kann beispielsweise im ersten Reaktorabschnitt eine Denitrifikation mit Wasserstoff vorteilhaft unter Einsatz einer bestimmten Säure-Dosierung und im Anschluß daran eine Denitrifikation mit Hilfe schwefelbeladener Aktivkohle vorgenommen werden.

Im folgenden wird die Erfindung in einem Ausführungsbeispiel anhand der Zeichnung näher erläutert.

Die einzige Figur zeigt schematisch eine Anlage zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrenskombination.

Für die Durchführung des Gesamtverfahrens ist im vorliegenden Beispiel ein Reaktorgefäß 1 vorgesehen, das, auf einem gas- und wasserdurchlässigen Zwischenboden 2 gelagert, ein Fest- oder Fließbett 3 enthält; das Fest- oder Fließbett 3 wird dabei beispielsweise von einer körnigen Masse gebildet, die aus einem der in der Filtertechnik bekannten Materialien — wie z. B. Sand, Aktivkohle, Kalziumkarbonat oder Kunststoff-Füllkörper — und elementarem Schwefel besteht. Die Korngröße von Trägermaterial und Schwefel beträgt einige mm, beispielsweise 1–6 mm. Der Schwefelanteil liegt bei etwa 50 Gew.-%. Es ist jedoch auch möglich, den Reaktor mit sogenannten statischen Mischelementen zu füllen, die zusammen mit körniger Masse, die ebenfalls zumindest teilweise aus körnigem Schwefel besteht, ein Festbett bilden.

Eine besonders vorteilhafte Füllung für den Reaktor 1 ist jedoch körnige Aktivkohle, die mit elementarem Schwefel beladen ist. Derartige beladene Aktivkohle ist im Handel erhältlich.

Die Füllungen oder Einbauten des Reaktorgefäßes 1 dienen als Trägermaterialien für die Ansiedlung der den Abbau der Nitrat- oder Nitriten bewirkenden Mikroorganismen.

Unter dem Zwischenboden 2 befindet sich im Reaktorgefäß 1 ein Verteil- und Mischraum 4, in den eine Rohwasserzuführleitung 5 sowie eine mit einem regelbaren Absperrorgan 6 versehene Zugabeleitung 7 einmünden. Über die Zugabeleitung 7, die gleichzeitig auch als Zuführleitung für Rückspülflüssigkeit — falls eine periodische Reinigung unter Rückspülung des Festbettes 3 erforderlich sein sollte — dienen kann, werden, falls für die Aufrechterhaltung des aktiven Lebens der Mikroorganismen erforderlich, kohlenstoff- und/oder phosphorhaltige Nährstoffe in den Reaktor 1 eingespeist.

Über dem Festbett 3 enthält der Reaktor 1 einen Sammelraum 9 für das behandelte Wasser, das über eine Reinwasserleitung 10, in der ein einstellbares Drossel- und Absperrorgan 11 vorhanden ist, aus dem Reaktor weggeführt wird. Im Sammelraum 9 erfolgt eine Trennung der den Reaktor 1 durchsetzenden Gasphase von dem Reinwasser; für die Wegführung der Gase ist eine Leitung 12 vorgesehen, die durch ein einstellbares Drossel- und Absperrorgan 13 abschließbar ist. Die Drosselorgane 11 und 13 sind im allgemeinen Druckreduzierventile, mit denen im Reaktor 1 gegebenenfalls ein gewünschter Überdruck aufrechterhalten werden kann, wodurch, wie erwähnt, eine Erhöhung der im Wasser gelösten Wasserstoffmenge erreicht wird.

Der Reaktor 1 kann als Schlaufenreaktor ausgeführt sein, d. h. zur Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit bei vorgegebener Verweilzeit kann ein Teil des in ihm enthaltenen Gas-Wasser-Gemisches in mindestens einem Teil seines Volumens umgewälzt werden. Diese Umwälzung erfolgt mit Hilfe einer Umwälzpumpe 14, die über Umwälzleitungen 15 und 16, die aus dem Sammelraum 9 bzw. dem Festbett 3 abzweigen und zur Einstellung der Zirkulationsmenge mit einstell- und absperzbaren Drosselventilen 17 und 18 ausgerüstet sind, die zirkulierende Menge zurück in den Verteilraum 4 fördert.

Die Beladung des Wassers mit Wasserstoff kann auf bekannte Weise erfolgen; bewährt hat sich dabei besonders das bekannte Verfahren (EP-B-1-00 65 035), bei dem der unter erhöhtem Druck stehende Rohwasserstrom mit Wasserstoff gesättigt wird.

In der Rohwasserzuführleitung zum Reaktor 1 ist daher vor dem Reaktor eine Begasungsstufe 25 vorgesehen. In diese führt eine Speiseleitung 21 für das Rohwasser, in der eine Rohwasserpumpe 22 vorhanden ist, durch die der Druck des Rohwassers vor der Behandlungsstufe 25 erhöht wird. In die Behandlungsstufe 25 mündet weiterhin eine Wasserstoffzuführleitung 23, die eine nicht dargestellte Druckgasquelle für Wasserstoff mit der Begasungsstufe 25 verbindet.

Falls zur Konstanzhaltung des pH-Wertes in Zugabe von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) oder von anderen Säuren erforderlich ist, kann diese über eine Leitung 24 erfolgen, in der ein regelbares Absperrorgan 28 angeordnet ist. Für die Regelung einer Säurezugabe in Abhängigkeit vom pH-Wert in der Reaktorauslaufleitung 10 ist in dieser ein pH-Wert-Messer 26 vorgesehen, der über eine in unterbrochenen Linien dargestellte Signalleitung 27 das Regelorgan 28 in der Leitung 24 verstellt.

Die Zugabe von Schwefel bzw. ein Austauschen von schwefelbeladenem Trägermaterial kann über den Aufstauraum 9 des Reaktors 1 erfolgen; es ist jedoch auch möglich, dafür eine schematisch angedeutete Ein- und Austragsvorrichtung 19 am Reaktor 1 vorzusehen.

Mit der beschriebenen Anlage wird das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise wie folgt durchgeführt.

Das Rohwasser, das Nitratkonzentrationen von 30 bis über 200 mg/l aufweisen kann, enthält im vorliegenden Beispiel im Liter etwa 100—110 mg/l  $\text{NO}_3$ -Ionen. Es wird über die Pumpe 22 auf einen Druck von beispielsweise 3 bar gebracht und in der Begegnungsstufe 25 mit  $\text{H}_2$  beladen. Das mit  $\text{H}_2$  beladene oder mindestens nahezu gesättigte Wasser fließt über das Ventil 8 in den Verteilraum 4. In diesem wird es über die ganze Fläche des Reaktors verteilt und gelangt im aufsteigenden Strom durch die Öffnungen im Zwischenboden 2 in das Festbett 3, das als Trägermaterial für die Mikroorganismen dient.

Der Druck im Verteilraum 4 entspricht der Summe aus dem Druck der Wassersäule im Reaktor 1, dem Druckabfall im Festbett 3 und einem evtl. noch am Ende des Reaktors 1 aufrechterhaltenen Überdruck, der durch die Ventile 11 und 13 gewährleistet und eingestellt wird. Die Verweilzeiten im Reaktor 1 betragen zwischen 0,5 und einigen Stunden; wenn als Trägermaterial für die Mikroorganismen körnige Massen mit Korngrößen von etwa 2 mm oder statische Mischelemente mit einer internen Oberfläche zwischen 100 und 500  $\text{m}^2/\text{m}^3$  dienen.

Da das zu behandelnde Wasser große Mengen an  $\text{NO}_3$ -Ionen enthält, kann durch die biologischen Abbau-Reaktionen unter Umständen ein Mangel an kohlenstoff- und/oder phosphorhaltigen Nährstoffen für die Mikroorganismen entstehen und/oder der pH-Wert zu groß werden. Diese Mängel werden durch eine Zudosierung von Kohlenstoff und/oder Phosphor beispielsweise durch die Zugabe von Hefeextrakt in Spuren, d. h. in Mengen von einigen mg/l bzw. durch Zugabe von Kohlendioxid oder einer anderen Säure — in einer Menge, daß der pH-Wert auf etwa 7 gehalten werden kann — durch die Leitungen 7 bzw. 24 nach Öffnen des Ventils 6 bzw. einer pH-Wert-abhängigen Regelung des Regelorgans 28 ausgeglichen.

Weiterhin erfolgt über die Leitungen 15, 16 nach Öffnen der Ventile 17 oder 18 eine Umwälzung des Wassers mit Hilfe der Pumpe 14; bei dieser Umwälzung — durch die im Mittel ein etwa 3- bis 10facher Durchlauf für die einzelnen Wasserteilchen bewirkt wird, bevor sie den Reaktor 1 über die Leitung 10 verlassen — wird bei gleichbleibender mittlerer Verweilzeit die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor 1 erheblich gesteigert, wodurch die Mischungsintensität und die Phasenübergänge der einzelnen an den Reaktionen beteiligten Stoffe verbessert werden. Erfolgt eine Umwälzung über die Leitung 16, so entsteht darüber eine beruhigende Zone in dem Reaktionsgemisch, durch die — gegenüber einer Umwälzung über die ganze Reaktorhöhe — die Ausnützung des im Wasser enthaltenen  $\text{H}_2$  verbessert wird. Nach einer Verweilzeit von etwa 1 bis 2 Stunden verläßt das denitrifizierte Wasser den Reaktor 1 über die Leitung 10; sein Nitratgehalt ist durch die geschilderte Kombination der beiden autotrophen Behandlungen aufgrund der angegebenen Reaktionsgleichungen auf etwa 5 bis 10 mg  $\text{NO}_3$ /l erniedrigt worden.

- Leerseite -

3638301

20 11

Numm r:  
Int. Cl.4:  
Anmeldetag:  
Offenl ungstag:

36 38 301  
C 02 F 3/28  
10. Nov mb r 1986  
11. Mai 1988

